

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 000 796

B 36973 IV a/12 k

ANMELDETAG: 25. AUGUST 1955

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT 17. JANUAR 1957

BEST AVAILABLE COPY

1

Bekanntlich schwanken die Ausbeuten an Cyanwasserstoff bei der katalytischen Spaltung von Formamiddampf unter vermindertem Druck erheblich, da die Aktivität der dafür verwendeten Katalysatoren Änderungen unterworfen ist. Man ist daher genötigt, die Temperatur der Umsetzung laufend der Aktivität des verwendeten Katalysators anzupassen oder geeignete Mengen Luft zur Oxydation der in Nebenreaktionen gebildeten und die Ausbeute an Cyanwasserstoff vermindernenden Produkte zuzusetzen.

Auf die Spaltungsreaktion des Formamids in Cyanwasserstoff und Wasser, die unter Wärmeverbrauch verläuft, ist außerdem das Temperaturgefälle von Einfluß, das in den Reaktionsräumen zwischen den beheizten Wänden, beispielsweise Rohrwandungen, und den nicht direkt beheizten Stellen im Innern der Reaktionsräume besteht. Derartige Temperaturgefälle treten auch auf, wenn in die von außen beheizten Reaktionsröhren zwecks Erhöhung der Gasgeschwindigkeit oder zur Vergrößerung der Auftreffhäufigkeit der Teilchen des Formamiddampfes Verdrängerkörper eingebaut sind.

Dem Temperaturgefälle innerhalb der Öfen zur Spaltung des Formamiddampfes kann erfindungsgemäß dadurch Rechnung getragen werden, daß man die Spaltung des Formamiddampfes in Cyanwasserstoff und Wasser an Katalysatoren, wie z. B. stückigen oder körnigen, hochgebrannten, eisenoxydhaltigen Silicaten oder Spinellen in einem Spaltungsraum vornimmt, dessen Wandung eine niedrigere katalytische Aktivität besitzt als die des Katalysators im Spaltungsraum, wobei diese Wandung beispielsweise aus Edelstahl, insbesondere solchem mit etwa 84% Eisen und etwa 16% Chrom, Aluminium, Silicium und Mangan, besteht.

Auf diese Weise gelingt es, im Spaltungsraum die zu der jeweiligen Aktivität des Katalysators passende Temperatur einzustellen.

Eisenoxydhaltige Silicate oder Spinelle sind als Katalysatoren in Anwendung auf die hydrierende Behandlung von Kohlenwasserstoffen, Fetten, Ölen und Wachsen bzw. die Hydrierung von Kohlenoxyd bekannt.

Man kann auch Katalysatoren verschiedener Aktivitäten nebeneinander, insbesondere konzentrisch, derart anordnen, daß die Aktivität der einzelnen Katalysatoren nach der Wandung des Spaltungsraums zu abnimmt.

Die konzentrische Anordnung von Katalysatoren verschiedener Aktivitäten in den Röhren eines Spaltöfens kann in der Weise geschehen, daß man die jeweiligen Katalysatoren in Schläuchen des gewünschten Durchmessers, die aus verbrennbarem Material, z. B. Kunststoffen, bestehen und in der zu

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch katalytische Spaltung von Formamiddampf

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Dr. Heinrich Bommer, Dr. Otto Rommel
und Dr. Lothar Zimmermann, Ludwigshafen/Rhein,
sind als Erfinder genannt worden

2

füllenden Röhre aufgespannt sind, einfüllt. In derart gefüllten Röhren werden im Dauerbetrieb Ausbeuten an Cyanwasserstoff bis 95% der Theorie erhalten.

Sehr gute Ausbeuten an Cyanwasserstoff werden erhalten, wenn man die Spaltung in von außen beheizten Röhren aus Edelstahl unter Verwendung von Verdrängerkörpern aus weniger edlem Stahl oder Eisen in den Röhren durchführt. Als geeignetes Material für die Röhren erwies sich eine Eisenlegierung mit etwa 84% Eisen, 13% Chrom, 1% Aluminium, 1% Silicium, weniger als 1% Mangan und etwa 0,1% Kohlenstoff, wohingegen als weniger edle Stähle für die Verdrängerkörper der Spaltöfen vorteilhaft Eisenlegierungen mit über 90% Eisen und entsprechend weniger Chrom, Aluminium, Silicium und Mangan Verwendung finden können.

Auf diese Weise können bei Temperaturen von 350 bis 450° und einem Druck von 20 bis 100 Torr Ausbeuten an Cyanwasserstoff, die 95% der Theorie entsprechen, im Dauerbetrieb erhalten werden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch katalytische Spaltung von Formamiddampf bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spaltung des Formamiddampfes an Katalysatoren, wie z. B. stückigen oder körnigen, hochgebrannten, eisenoxydhaltigen Silicaten oder Spinellen, in einem Spaltungsraum vornimmt, dessen Wandung eine niedrigere katalytische Aktivität besitzt als die des Katalysators im Spaltungsraum, wobei diese Wandung beispielsweise aus Edelstahl, insbesondere solchem mit etwa 84% Eisen und etwa 16% Chrom, Aluminium, Silicium und Mangan, besteht.

3

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spaltung in von außen beheizten Röhren aus Edelstahl unter Verwendung von Verdrängerkörpern aus weniger edlem Stahl oder Eisen in den Röhren durchführt.

3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Spaltungsraum, in dem Katalysatoren verschiedener Aktivitäten nebeneinander, insbesondere konzentrisch, derart angeordnet sind, daß die Aktivität der einzelnen Katalysatoren

4

nach der Wandung des Spaltungsraumes zu abnimmt.

4. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Katalysatoren in im Spaltungsraum aufgehängten, verbrennbaren Schläuchen des gewünschten Durchmessers angeordnet sind.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschriften Nr. 816 115, 828 237;
USA-Patentschrift Nr. 2 617 774.

BEST AVAILABLE COPY

by D. W. Lyon, C. M. Olson, and E. D. Lewis (C.A. 44, 961a), in which SiCl_4 is reduced with Zn; (3) the method of P. B. Litton and H. C. Anderson (C.A. 50, 99d), in which SiF_4 is decomposed thermally on a Ta filament; (4) the method of Wartenberg (C.A. 46, 7452c; 50, 11149g), using electrolysis of molten K_2SiF_6 . Five methods of purification are mentioned, of which the method of zone refining (G. Schreiber and R. Schubert (C.A. 51, 6260c); R. Emeis, Z. Naturforsch. 9a, 67(1954)) is stressed. H. Newcombe

Extraction of uranium from monazite. Shinichi Nishimura (Univ. Kyoto). Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, Ser. B, 25, 263-76(1959)(in English).—Monazite is decompd. with H_2SO_4 ; the soln. is reduced with Al or $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and treated with $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$; the ppt. is treated with $\text{NaOH} + \text{NaOCl}$ to oxidize U; Th is pptd. as oxalate; and U(IV) oxalate is pptd. after reduction by Al and is ignited to oxide. Data are given on optimum conditions and yields and analyses of the products at various stages. The over-all yields were 85.3% for Th and 78.4% for U. Michael Meischer

Recent work carried out on the processing of South African concentrates. A. R. Morgan and G. W. Llewellyn. U.K. At. Energy Authority, Ind. Group 11d, PM(S)15, 7 pp.(1959)(Declassified reprint).—South African concentrates can be dissolved directly in nitric acid; it is apparent that the existing plant feed system and cascade dissolvers can be used with only minor modifications. The high sulfate content of the concentrates can be reduced to a satisfactory level by the addn. of solid $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ at the dissolving stage. The resulting liquor after filtration is suitable for purification in the ether extr. plant without a preliminary peroxide pptn. stage. Helen Golden Roberts

Possibilities of an increase of the K_2O content in the rough salt of potash mines. G. Duchrow. Bergbautechnik 1958, 195-204, 263-76.—The K_2O content of the rough salt of potash mines can be increased either by reducing the content of country rock or by reducing the content of barren bed salts. The content of country rock can best be kept low by keeping within the boundaries of the deposits, by displacement within the workings of the country rock which must be handled during drifting, or by keeping country rock out of the valuable mine-run ore. Reduction of barren deposit salts in the output can be achieved by building on the barren zones at the hanging and foot walls, by restriction of the workings in barren zones, by displacement within the workings of the barren salts or by otherwise keeping these materials out of the mine run, or by by-passing barren-salt zones. For these purposes the two-hole shooting procedure, for which detailed instructions are given, is preferred over the three-hole method. Drifts should follow the deposits as closely as possible. Use of a loop-type semiautomatic ore train arrangement and a displacement or storage chamber for the barren salt can result in higher concns. of K_2O in the mine run. Use of roof sewing in areas where the hanging wall is not firm can improve the mine run. Bights of a continuous rope of appropriate diam. are cemented into a network of shallow boreholes to establish a retaining net on the wall. Basic for all methods is a close observation of deposit boundaries that in turn requires a program of education and training. George H. Chase

The conversion of carbon monoxide [to carbon dioxide and hydrogen] at high pressure and the selection of a catalyst for the process. P. P. Ivanovskii, G. E. Braude, and T. A. Semenov. Trudy Gosudarst. Nauch.-Issledovatel. i Proekt. Inst. Azot. Prom. 1957, No. 8, 76-88.—Satisfactory conversion was obtained with an Fe-Cr catalyst (No. 482) at 30 atm. and 425° by using a steam:gas ratio of 1.2:1 and a vol. velocity (l. gas/l. catalyst-hr.) of 2000. The starting gas was CO (31-3%), H_2 (41-2%), and N (25-8%). No C was deposited in 12 hrs. under these conditions, but it was deposited when the steam:gas ratio was 0.7:1. A Zn-Cr catalyst (No. 601), $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{ZnO}$, showed catalytic activity at high temp. and atm. pressure. At 30 atm. and 425° with a steam:gas ratio of 1:1-1.4:1 and a vol. velocity of 2000, the amt. of CO in the product approached the equil. value. A ternary catalyst (ZnO 70%, Cr_2O_3 25%, and CuO 5%) was found to be quite active at 1 and 30 atm. and 325°. R. F. Trimble, Jr.

See also: Utilizing outflowing F gases in the phosphate-fertilizer industry (Fahberg) 15. Prepn. of green SiC (Kopytova) 4. Vitamin C synth. in occupational intoxication detd. by the Rotter test (Ashbel) 11B. Conversions and alterations of the structure of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ refractories used in a

lime-burning kiln (Massazza) 19. 1, Br, and CaCl_2 brines of Volga-Ural region (Krotova) 22.

Patents: Purification of Si, Ge, and Ti (Etat français) 9. Cyclic catalytic process for steam conversion of hydrocarbons rich in S compds. (Office national industriel de l'azote) 21. Reducing the consistency of sink-float sepn. media (Schrantz) 21. Treating vegetable wastes to obtain potash (Battistoni) 28. Purification of cryolite (Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges.) 4. Anticaking agents for NH_4NO_3 (Marti) 24. NH_4NO_3 having low apparent sp. gr. (Soyama) 24. Recovery of Fe and TiO_2 from ores and concentrates (Udy) 9. Ammonium salts of mineral acids for use as fertilizers (Kerley) 15. Electrodialysis of sea water (Tsunoda) 4. Conversion of sublimable material, esp. U chloride to solid blocks (Davidson) 3A. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [by reducing conc. chromate solns.] (Levin) 4. Prepn. of pure metals and Si and Ge from their compds. (Eltro G.m.b.H. & Co., Gesellschaft für Strahlungstechnik) 9. Promotion of sedimentation in purification of crude Na salt solns. for NaCl electrolysis (Nagate) 4. Recovery of NH_3 and CuO from the waste water from cellulose foil production (I. P. Bemberg Akt.-Ges.) 23.

Haynes, William: Brimstone. The Story of the Frasch Sulfur Industry. Princeton, N.J.: D. Van Nostrand Co. 1959. 327 pp. \$5.95.

Treatment of waste gases containing mineral acids. Kunihei Ohama (to Kamishima Chemical Industries Co.). Japan. 10,781('58), Dec. 26. Waste gas is brought into contact with an aq. suspension of powd. phosphate rock by spraying to remove mineral acids, such as HCl , H_2SO_4 , H_2SO_3 , or HNO_3 , from the gas and recover H_3PO_4 in aq. soln. The soln. is treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to ppt. CaHPO_4 . T. Fukazawa

Anhydrous hydrogen chloride. John W. Colton (to Scientific Design Co., Inc.). U.S. 2,901,407; Aug. 25, 1959. A flowsheet is given for the prepn. of pure anhyd. HCl from the impure by-product of aq. HCl employing 2 stripping columns. The impurities are bled off the 1st column contg. 5% of the HCl , and the pure anhyd. HCl is taken from the 2nd column. Nat L. Shepard

Hydrochloric acid. Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges. (Adolf Johannsen, Werner Kunzer, Fritz Leutert, and Georg Wittmann, inventors). Ger. 1,001,672, Jan. 31, 1957 (Cl. 12i, 5). Addn. to Ger. 960,005 (C.A. 53, 7525d). Gas contg. 0.3-6.0% by vol. HCl is passed through absorption towers in the presence of 1-15% aq. HCl . The lower the HCl contents of the gas, the higher the concn. of the aq. HCl used. The method makes it possible to process waste gas from the chlorination of Cu- and Zn-contg. pyrite ash, etc. For example, gas contg. 0.52% by vol. HCl was passed through a packed absorption tower 6 m. high and inside diam. 42 cm.; 3% aq. HCl was sprayed into the middle of the tower. At the lower end, 31.5% aq. HCl was obtained. At the top waste, gas contg. 0.01% HCl was discharged. J. Klar

Manufacture of hydrogen cyanide by catalytic decomposition of formamide vapors. Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges. (Heinrich Bommer, Otto Rommel, and Lothar Zimmermann, inventors). Ger. 1,000,796, Jan. 17, 1957 (Cl. 12k, 8). The decompn. is carried out in externally heated vessels, the walls of which consist of materials with lower catalytic activity than that of the catalyst. A suitable material is stainless steel contg. Fe 84, Cr 13, Al 1, Si 1, Mn <1, and C approx. 0.1%. The inner parts are made of steel contg. >90% Fe. Conventional coarse Fe oxide-contg. silicates or spinels are used as catalysts. If concentric layers of catalysts with increasing activity (in the center) are used, a permanent yield of up to 95% is obtained. J. Klar

Hydrogen cyanide manufacture by catalytic reaction of carbon monoxide and ammonia. Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges. (Günter Hansen and Günther Hamprecht, inventors). Ger. 1,000,359, Jan. 10, 1957 (Cl. 12k, 9). CO and NH_3 react at 650° in the 1st step with a mixt. of Al_2O_3 and CaO, and (or) MgO. The HCN formed is sepd., and the remaining gas mixts. is passed in the 2nd step over the same catalyst at 850° to give HCN in an almost quant. yield. In the 2nd step, the catalyst is regenerated, so that the synthesis can be carried out in at least 2 coupled reaction chambers, used alternately for the 2 reaction steps. In an example, a reaction tube contained a 5:4 mixt. of Al_2O_3 and